This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

003201859

WPI Acc No: 1981-62410D/ 198135

Pile fabric finishing - with colloidal suspension contg. organic

silsesquioxane and silica-contg. silicic acid prepd. by silane hydrolysis

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: KORTMANN W; MORETTO H H; PFEIFFER J; STEINBERGE H

Number of Countries: 015 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week DE 3004824 A 19810820 198135 B NO 8100295 A 19810831 198139 EP 36475 A 19810930 198141 DK 8100528 A 19811005 198144 JP 56123480 A 19810928 JP 7116329 A 19710207 198145 ---US 4351736 A 19820928 198241 EP 36475 B 19830504 198319 DE 3160212 G 19830609 198324 CA 1153511 A 19830913 198341 JP 89006313 B 19890202 198909

Priority Applications (No Type Date): DE 3004824 A 19800209

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; FR 1379313; FR 1578772; GB 1135757; GB 2010878;

GB 975302; US 3077460

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3004824 A 19

EP 36475 A G

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

EP 36475 B G

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Abstract (Basic): DE 3004824 A

Pile-stabilising textile impregnating compsns. contain colloidal suspensions of (i) organo-silsesquioxanes consisting of units having formula RSiO3/2 (where R is opt. substd. 1-7C alkyl or aryl) and of (ii) silicic acid with SiO2 units.

Colloidal suspensions of silesquioxanes and silicic acid are prepd. by adding silanes having formula RSi(OR')3 (where R' is H or 1-4C alkyl) together with silanes having formula Si(OR')4, with stirring, to a mixt. of water and anionic or cationic surfactants under acid or basic conditions, with the addn. of pH-controlling buffers. Added silane proportion is 5-22%, w.r.t. the total wt. of silane, water and further additives.

The compsns. are used for finishing natural or synthetic pile fabrics, e.g. "velour" upholstery fabrics or tufted carpets, to prevent surface irregularities, e.g. caused by local wear.

(f) Int. Ci. 3: D 06 M 15/66





DEUTSCHES PATENTAMT 2) Aktenzeichen:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

P 30 04 824.9

9. 2.80

20. 8.81

(1) Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

② Erfinder:

Steinberger, Dipl.-Chem. Dr., Helmut; 5090 Leverkusen, DE; Moretto, Dipl.-Chem. Dr., Hans-Heinrich, 5000 Köln, DE; Kortmann, Wilfried, 5800 Hagen, DE; Pfeiffer, Josef, 5090 Leverkusen, DE

Polstabilisierendes Textilimprägniermittel

Patentansprüche:

5

- 1) Polstabilisierendes Textilimprägniermittel enthaltend kolloidale Suspensionen von Organosilsesquioxanen aus Einheiten der Formel
 RSiO_{3/2} (R = gegebenenfalls substituierter
 Alkyl- oder Arylrest mit bis zu 7 C-Atomen)
 und von Kieselsäure mit SiO₂-Einheiten.
- 2) Imprägniermittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ca. 2 bis 9 Gew.-% Silsesquioxane und ca. 0,1 bis 0,4 Gew.-% SiO₂-Einheiten bezogen auf das gesamte Imprägniermittel
 enthält.
- Imprägniermittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder
 dadurch gekennzeichnet, daß als Silsesquioxane
 Methylsilsesquioxane eingesetzt werden.
- 4) Verfahren zur Herstellung von kolloidalen Suspensionen von Silsesquioxanen und Kieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Silane der allgemeinen Formel

 RSi(OR') zusammen mit Silanen der Formel Si(OR') , worin R die obengenannte Bedeutung besitzt und R'ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, unter Bewegung einem Gemisch aus Wasser und anionischen oder kationischen oberflächenaktiven Mitteln unter sauren oder basischen Bedingungen unter Zuhilfenahme pH-Wert-

regulierender Zusätze zugegeben werden, wobei die Menge der zugefügten Silane 5 bis 22 %, bezogen auf das Gesamtgewicht an Silan, Wasser und weiteren Zusätzen beträgt.

5 5) Textiles Material, ausgerüstet mit einem Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Br/Kü-c

Patente, Marken und Lizenzen Br/Kü-c & Fet 1986

Polstabilisierendes Textilimprägniermittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein polstabilisierendes Textilimprägniermittel sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Von modernen Textilmaterialien, die z.B. als Möbelbezugsstoffe oder als textiler Bodenbelag Verwendung
finden, erwartet der Verbraucher günstige Eigenschaften
im Hinblick auf ihre mechanische Beanspruchbarkeit, also
ihre statische und dynamische Belastbarkeit.

Ein besonderes Problem bei Gegenständen aus Polware, das heißt Textilien, die durch Schlingen oder aufgeschnittene Schlingen (Velour) eine bestimmte Struktur der Oberfläche besitzen, ist die Erhaltung dieser Oberflächenstruktur während ihrer Gebrauchsdauer. Die Erfahrung ist weit verbreitet, daß zum Beispiel Teppichböden aus Polware schon nach relativ kurzer Benutzungszeit durch Begehen, schwere aufliegende Gegenstände wie beispielsweise Möbelstücke oder durch Befahren mit Rollstühlen Schädigungen aufweisen, die sich durch eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit auszeichnen.

Le A 20 153

5

10

15

20

Solcherart belastete Teppichböden haben Druckstellen, Rillen und ungleichmäßig liegenden Flor (sog. Geh-straßen).

Möbelbezugsstoffe erleiden gleichartige Veränderungen ihrer Oberflächenbeschaffenheit, vorzugsweise an den am leichtesten zugänglichen und am stärksten belasteten Stellen. Die Folge ist ein ungleichförmiges Aussehen der Textiloberfläche.

Es sind bereits an anderer Stelle Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien wie Fäden, Fasern, Gewebe
und Teppich beschrieben worden (z.B. DE-OS 1 594 985),
um diesen Rutschsicherheit und Widerstandfähigkeit
gegen Trockenschmutz zu verleihen. Bei diesem Verfahren
werden kolloidale Suspensionen von Silsequioxanen aus
Einheiten der Formel RSiO_{3/2} mit einer Teilchengröße
von 10 bis 1000 Angström verwendet.

Die dort beschriebenen Silsequioxansuspensionen sind aber relativ unbeständig und sind in keinem Fall zur polstabilisierenden Ausrüstung geeignet.

20 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Mittel zur polstabilisierenden Ausrüstung von Textilien von Chemie- oder Naturfaserstoffen und deren Mischungen bereitzustellen, welches wirksam, dauerhaft und pflegebeständig ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Ausrüstung der Textilien wäßrige Methylsilsequioxan-dispersionen in Kombination mit kolloidaler Kieselsäure verwendet werden.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein polstabilisierendes Textilimprägniermittel enthaltend kolloidale Suspensionen von Organosilsesquioxanen und von Kieselsäure mit SiO₂-Einheiten.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von solchen stabilien, wäßrigen Methylsilsequioxan-/Kieselsäuredispersionen. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß Silane der allgemeinen Formel R-Si (OR')₃,
zusammen mit Silanen Si(OR')₄ worin R ein substituierter
oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7
Kohlenstoffatomen, dessen Substituenten Halogenatome,
Amino-, Mercapto- und Epoxygruppen sein können und bis zu
95 % der Reste R Methyl sind und R' einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet zu einem Gemisch aus Wasser, einer Puffersubstanz, einem oberflächenaktiven Mittel und gegebenenfalls einem organischen
Lösungsmittel unter Bewegung und unter sauren oder basischen Bedingungen zugegeben werden.

Zur Erzielung einer sehr engen Teilchengrößenverteilung und einer geringen durchschnittlichen Teilchengröße 25 von etwa 200 bis 500 Angström ist eine gleichförmige und langsame Zugabe der Silanmenge erforderlich. Die

genaue Silanmenge, die zugegeben werden kann, hängt vom Substituenten R ab und davon, ob ein anionisches oder kationisches oberflächenaktives Mittel verwendet wird.

5 Es entstehen durch die gleichzeitige Hydrolyse der Silane Mischpolymerisate der Silsequioxane, worin die Einheiten in Blockform oder statistisch verteilt vorliegen können. Die bevorzugte Menge an zugesetztem Silan der allgemeinen Formel Si(OR') beträgt 2 bis 50 Prozent, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Silane, vorzugsweise 3 bis 20 Prozent (Gew.-%).

Das erfindungsgemäße Mittel ist etwa wie folgt zusammengesetzt:

0,01 bis 3 % Oberflächenaktives Mittel
0,05 bis 4 % Puffersubstanz
5 bis 22 % Silanmischung
95 bis 71 % Wasser,

wobeisetwa 2 bis 9 Gew.-% Silsequioxane und ca. 0,1 - 0,4 Gew.-% SiO₂-Einheiten enthält.

20 Die genannten oberflächenaktiven Mittel haben die Funktion, die gebildeten Teilchen der kolloidalen Suspensionen zu stabilisieren.

Bevorzugt werden folgende Silane eingesetzt:

Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltriisopropoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan,
Isobutyltriethoxysilan, 2-Ethylbutyltriethoxysilan, Tetraethoxysilan, 2-Ethylbutoxytriethoxysilan.

Le A 20 153

15

- 5/-

Als anionische oberflächenaktive Mittel kommen aliphatische und/oder aromatische Sulfonsäuren in Betracht,
beispielsweise Decyl-, Dodecyl-, Cetyl-, Stearyl-,
Myristyl- oder Oleylsulfonsäuren oder deren Alkalisalze.

5 Werden kationische oberflächenaktive Mittel verwendet,
ist es vorteilhaft, Halogenide und insbesondere Chloride
und Bromide zu verwenden. Andere oberflächenaktive
Mittel, einschließlich solche von nichtionogener und
amphoterer Natur, können in Verbindung mit den oben
genannten Mitteln verwendet werden, sofern dieselben
weder auf Grund ihrer Natur noch ihrer Menge einen
störenden Einfluß auf die Stabilität der kolloidalen
Suspension ausüben.

Die oberflächenaktiven Mittel werden in einer Menge 15 von etwa 0,01 bis etwa 15 %, bezogen auf die eingesetzte Silanmenge, eingesetzt.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kolloidalen Suspensionen kann bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 80°C durchgeführt werden; besonders bevorzugt ist der Temperaturbereich zwischen 50 und 70°C.

Für den beanspruchten Anwendungszweck ist der Zusatz eines den pH-Wert steuernden Puffers von besonderer Wichtigkeit.

Die Puffersubstanzen wie z.B. (Natriumtetraborat, Ammoniumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat) werden in Mengen von 0,05 bis 4 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung eingesetzt.

Da bekanntlich das Hydrolyseverhalten von Alkoxysilanen und die Kondensation von Silanolgruppen pH-wertabhängig sind, scheinen durch die erfindungsgemäße Steuerung beider Vorgänge durch puffernde Substanzen besonders günstige Voraussetzungen für die Herstellung polstabilisierender Zusammensetzungen geschaffen zu sein.

Die Ausrüstung ist auf jeder Pol- und Florware aus Chemiefaserstoffen auf organischer und anorganischer Basis und auf Naturfaserstoffen wirksam.

Die Applikation der Ausrüstungsprodukte kann entweder vor, während oder nach der Einfärbung des Textils oder anschließender weiterer Veredelungsschritte erfolgen oder nachträglich nach erfolgter Verarbeitung als Bezugs-, Polster- oder Bodenbelagstextil durch Behandlung in der Flotte, Klotzen oder Aufsprühen.

20 Eine weitere Methode zum Aufbringen der kolloidalen Dispersionen auf das Fasermaterial besteht darin,

diese zusammen mit einem Reinigungsmittel zu verwenden, besonders dann, wenn das zu behandelnde Textil
durch Gebrauch oder vorhergegangene Verarbeitungsschritte verschmutzt wurde. Vorzugsweise erfolgt die
5 Ausrüstung bisher noch nicht vom Hersteller ausgerüsteter Ware nach ihrer Naßreinigung durch Aufsprühen
der Zubereitung auf die Ware.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie dadurch einzuschränken.

- 8 -

Beispiel 1

In 1700 g destilliertes Wasser werden 1,7 g Natriumhydrogencarbonat und 8 g eines kationischen Tensids (quarternäres Alkyl/Aryl- Ammoniumchlorid) bei Raumtemperatur gelöst 5 und auf 70°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur werden 300 g Methyltriethoxysilan und 12 g Tetraethoxysilan innerhalb von 4 Stunden zugegeben, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 70°C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird das entstandene Sol während 3 10 Stunden bei 70°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beim erhaltenen Produkt handelt es sich um eine leicht bewegliche, schwach opacke Flüssigkeit.

Beispiel 2

15 In einem 500 Liter fassenden Kessel werden 430 kg Wasser, 2,1 kg Natriumtetraborat und 0,4 kg eines anionischen Tensids (Na-Dodecyclsulfonat) vorgelegt und unter Rühren auf 60°C erwärmt. Dann werden innerhalb von 5 Stunden 70 kg Methyltriethoxysilan und 8 kg Tetraethoxy-20 silan zudosiert, wobei die Reaktionstemperatur auf 60°C gehalten wird. Nach abgeschlossener Zudosierung wird 3 Stunden bei gleicher Temperatur nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Sol ist nach anschließender Filtration über ein Haarsieb mit 25 einer lichten Maschenweite von 0,04 mm gebrauchsfertig.

10

Einer Tufting-Ware mit Schnittflor (100 % Polyamid) mit einem Polgewicht von 350 g/m^2 wurde nach dem Färben vor dem Trocknen mit 3 % der erfindungsgemäßen 5 Zubereitung des Beispiels 2, bezogen auf das Polgewicht, durch Aufsprühen mit Hilfe einer Einstoff-Sprühanlage ausgerüstet und anschließend bei 120°C während 5 Minuten auf einem Spannrahmen getrocknet. Anschließend wurde die Ware gleichmäßig geschoren und der Rücken mit einem handelsüblichen Latex-Planschaum beschichtet.

Aus diesem Material wurden gemäß den DIN-Vorschriften Muster entnommen (Probe B).

Ebenso wurden Muster aus der Ware entnommen, die 15 nicht mit der erfindungsgemäßen Zubereitung behandelt worden ist (Probe A).

		Probe A	Probe B
	Poldicke (nicht belastet)	3,7 mm	3,9 mm
20	Statische Belastungsprüfung DIN 54 316		•
	Eindrucktiefe (%), bezogen auf Poldicke	20,4	15,9
	Oberseitenveränderung Trommelversuch DIN 54 323	3,0	3,3
25	(Wertungsskala: 1 = sehr gut, 5 =	keine)	

Eine Tuftingware mit Schnittflor (100 % Polyamid)
mit einem Polgewicht von 1200 g/m² wurde nach dem
Färben vor dem Trocknen mit 3 % der erfindungsgemäßen

5 Zubereitung des Beispiels 1, bezogen auf das Polgewicht,
nach dem Ausziehverfahren auf einer Haspelkufe nach
dem Färben im letzten Spülbad während 15 Minuten bei
30°C behandelt. Die anschließende Trocknung erfolgte
auf einem Spannrahmen während 5 Minuten bei 150°C.

6 Anschließend wurde die Ware gleichmäßig geschoren
und der Rücken mit einem handelsüblichen Latex-Planschaum beschichtet.

Aus diesem Material wurden gemäß den DIN-Vorschriften Muster entnommen (Probe B). Ebenso wurden Muster aus der Ware entnommen, die nicht mit der erfindungsgemäßen Zubereitung behandelt worden ist (Probe A).

		Probe A	Probe B
	Poldicke	10,57 mm	11,53 mm
20	Statische Belastungsprüfung DIN 54 316		
	Eindringstufe, bezogen Poldicke	16,37 %	10,00 %

Eine Tufting-Ware mit Schnittflor (100 % Wolle) mit einem Polgewicht von 850 g wurde nach dem Ausziehverfahren im Garn nach dem Färben im letzten Spülbad mit 4 % der erfindungsgemäßen Zubereitung ausgerüstet (15'/30°C). Trocknen 120°C. Anschließend wurde das Garn vertuftet, geschoren und beschichtet.

Probenahme:

Stücke von 50 x 30 cm wurden entnommen und einem Begehtest unterzogen, indem in einer Personenaufzugs-10 kabine zwei behandelte und zwei nicht behandelte Proben schachbrettartig verlegt wurden. In dem Kabinenraum wird das Material durch die Drehbewegungen der Personen, die den Aufzug benutzen, einer intensiven Oberflächenbelastung unterzogen als bei 15 schreitenden Begehungen. Die Zahl der Begehungen wird elektronisch gezählt. Nach je 10'000 Begehungen werden die Proben auf den Feldern cyclisch ausgetauscht, um eine gleichmäßige Belastung zu gewährlei-20 sten. Nach 30 000 Begehungen werden die Muster entnommen und von 6 verschiedenen Begutachtern visuell beurteilt. Bewertet wird die Oberflächenveränderung der unbehandelten Proben (A) im Vergleich zu den behandelten Mustern

25 (B) (Skala: 1 = sehr starke Veränderung 5 = keine ")

	Material				Probe A	Probe B
	1. Wolle	(Polge	wicht 850	g/m ²)	2	4
	2. CO	("		g/m^2)	3	4
	3. PP	· ('	600	g/m ²)	1	3
5	4. PAC	(700	g/m ²)	2	4
	5. PES	(. 650	g/m ²)	3 -	4
	6. PA	(600	g/m ²)	. 2	4
	Ausrüstu	ıng	Applikati	onsverfahren	<u>T</u>	rocknung
10	1. Garn		Ausziehve dem Färbe	erfahren, nach en		/ 120°C
	2. Stück	c	Sprühverf dem Färbe	ahren, nach en	5	150°C
15	3. Flocke		Sprühveri masse-gei Material	ahren, Spinn- Eärbtes	-	- / -
	4. Stücl	k	Sprühveri dem Färbe	fahren, nach en	<u>:</u>	5' / 150°C
	5. Stüc	k	Sprühver dem Färb	fahren, nach en	. !	5' / 150°C
20	6. Stüc	k	Sprühver dem Färb	fahren, nach en		5' / 150°C

Möbelbezugsstoffe aus CO-Rücken und PAC-Polmaterial (500 g/m² Gesamtgewicht) wurden mit der erfindungsgemäßen Zubereitung des Beispiels 2 wie folgt ausgerüstet:

A 30 g/l beim kontinuierlichen Färben

B 30 g/l nach dem Färben und Auswaschen, vor dem Trocknen im Klotzverfahren

C nicht ausgerüstet

10 Probenahme:

Muster von 30 x 30 cm wurden entnommen und auf einem mit VA-Stahl abgedeckten Labortisch ausgelegt. Die Belastung erfolgte durch ein Stahlgewicht mit einer mit Polytetrafluorethylen beschichteten Auflagefläche. (Auflagedruck: 78,6 g/cm²; Dauer der Belastung: 24 Stunden).

Beurteilung:

Visuell wird nach Entfernung der Belastung die Wiedererholung im Vergleich zu einer unbelasteten 20 Ware beurteilt:

- 1/4 -

Probe	A) sofort	B) nach 1 Stunde	C) nach 3 Stunden
A	1	· 2	3
В	1	3	4
С	. 1	1	2

5 (Skala: 1 = sehr starke Veränderung; 5 = keine Veränderung).

Beispiel 7

Eine PA-Tufting-Velour-Ware (450 g/m² Polgewicht) wurde nach dem Färben im Sprühverfahren vor dem Trocknen be-10 handelt:

- a) mit 3 % der erfindungsgemäßen Zubereitung des Beispiels 2
- b) mit 3 % einer Vergleichszubereitung nach DOS 1 594 985
- 15 c) keine Behandlung

Anschließend wurde 5 Minuten bei 150°C getrocknet und weiterbehandelt, wie in Beispiel 3 angegeben. Die anschließende Beurteilung erfolgte wie in Beispiel 6 angegeben:

20	Probe a	Probe b	<u>Probe c</u>
	3	1 .	1

(Skala: 1 = sehr starke Veränderung; 5 = keine Veränderung).

10

20

Laboranschmutztest in Anlehnung an DIN 54 324 (Stuhl-rollenversuch).

Eine PA-Tufting-Velour-Ware (450 g/m² Polgewicht) wurde nach dem Färben im Sprühverfahren vor dem Trocknen behandelt:

- a) mit 3 % der erfindungsgemäßen Zubereitung des Beispiels 2
- b) mit 3.% einer Vergleichszubereitung nach DOS 1 594 985
 - c) keine Behandlung

Anschließend wurde 5 Minuten bei 150°C getrocknet, gleichmäßig geschoren und der Rücken mit einem handelsüblichen Latex-Planschaum beschichtet.

Aus diesem Material wurden gemäß den DIN-Vorschriften jeweils gleiche Muster entnommen.

Die Muster werden zunächst mit je 10 g eines synthetischen Schmutzes folgender Zusammensetzung angeschmutzt.

1932 g Schamotte

40 g Eisenoxid, schwarz

- 16 -

20 g Eisenoxid, gelb

8 g Ruß

1000 g Wasser

Die Belastung der Proben erfolgt nach dem Stuhlrollenversuch, der in der DIN-Vorschrift 54 324 ausführlich beschrieben ist, bei einer Rollenbelastung von insgesamt 60 kg und einer Änderung der Rollendrehrichtung nach jeweils 50 Umdrehungen.

Die Beurteilung erfolgte wie in Beispiel 6 angegeben.

10	Probe	Oberflächenbeurteilung	Anschmutzung
	a)	3	4
	b) .	1	2
	c)	1	, 1

(Skala: 1 = sehr starke Veränderung; 5 = keine Ver-15 änderung).